

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-064377

(43)Date of publication of application : 15.05.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/68

(21)Application number : 53-137655

(71)Applicant : YUASA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1978

(72)Inventor : TAMURA HIDEO  
IWAKURA CHIAKI  
INAI MEGURI

## (54) ANODE GRID UNIT FOR LEAD STORAGE BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a grid unit of light weight and long life, by coating a thin film of tin oxide, that includes a good conductive metal oxide, to the passive film constructed metal to make the anode grid unit.

CONSTITUTION: To the metal, constructing a passive film like Ti, Zr, Ta, is coated a thin film of tin oxide, that includes a fine amount of good conductive metal oxide, for instance, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, to make the anode grid unit. to apply the above described thin film, for instance, Ti plate is polished by emery paper, after operating a degrease by isopropyl alcohol, a sloution of SnCl<sub>4</sub>10+ ~ 10-6mol/l, including about 2% of HCl and a solution of RuCl<sub>3</sub>10-2 ~ 10-4mol/l, including about 2% of HCl, are applied to the Ti plate, with a heating made to 450° C to cause a thermal decomposition, and a production of 10-5 ~ 10-9mol and 10-6 ~ 10-8mol is made as SnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> per 1cm<sup>2</sup> of the Ti plate respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—64377

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/68

識別記号

庁内整理番号  
7239—5H

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 鉛蓄電池用正極格子体

高槻市牧田町1319富田団地32—302

⑯ 特 願 昭53—137655

⑰ 発 明 者 稲井巡

⑱ 出 願 昭53(1978)11月7日

宝塚市山本野里3丁目20—205

⑲ 発 明 者 田村英雄  
宝塚市星の荘26番7号

⑳ 出 願 人 湯浅電池株式会社  
高槻市城西町6番6号

㉑ 発 明 者 岩倉千秋

明 細 書

1. 発明の名称 鉛蓄電池用正極格子体

2. 特許請求の範囲

1) 不動態性被膜を形成する金属、いわゆるバルブメタルまたはその合金を下地とし、良導電性の金属酸化物を微量含む酸化鉛薄膜で被覆したことを特徴とする鉛蓄電池用正極格子体。

2) 酸化鉛薄膜中にさらにアンチモンを含む特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池用正極格子体。

3) 酸化鉛薄膜上に二酸化鉛を析出せしめたことを特徴とする特許請求の範囲第1項及び第2項記載の鉛蓄電池用正極格子体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は不動態被膜を形成する金属、あるいはその合金の基板を、微量の電導性の良い金属酸化物を微量含む酸化鉛薄膜で被覆したことを特徴とする鉛蓄電池用正極格子体にかゝり、極量貧乏で且つ自己放電が少なく寿命の長い電

池を提供することを目的とする。

鉛蓄電池の寿命を支配する因子としては種々のものがあるが、多くの場合正極格子体の腐食崩壊がその主因である。そのため従来多数の耐食性鉛合金が提案されている。しかしながら鉛を基本とした合金では鉛蓄電池内に於ける正極格子体のおかれる苛酷な条件に充分耐えることはできない。同時に鉛合金製の格子体では密度の大きい鉛が基本になっているため電池の軽量化の点より望ましいものではない。そのため鉛より密度が小さく且つ耐食性のよい材料からなる格子体の提案が行われている。例えば Ti に Pt メッキをほどこした格子体、Ti 表面に TiN を生成せしめた格子体、あるいは Zr 表面に Zr—Cu—Pb 合金を形成せしめた格子体等である。しかしながらこれらの提案も寿命が短い或はコストが高い等の理由のため現在のところ実用されるにいたっていない。

本発明は以上の如き欠点を改善し、長寿命且つ極量の新しい格子体を提供するもので、その

く  $\text{SnO}_2$  の存在しないものは著るしく耐久性がない。

第 1 表

$\text{SnO}_2$ (mol/cd)	$\text{RuO}_2$ (mol/cd)	耐久時間 (日)
—	$10^{-7}$	0.2
$10^{-6}$	$10^{-7}$	176
$10^{-6}$	$10^{-7}$	105
$10^{-7}$	$10^{-7}$	44
$10^{-8}$	$10^{-7}$	24
$10^{-8}$	$10^{-6}$	252
$10^{-8}$	$10^{-8}$	44

実施例 2 前記実施例 1 と同様な操作で  $\text{RuO}_2$  の替りに  $\text{IrO}_2$  を生成せしめるべく 2 部の  $\text{HCl}$  を含む  $\text{IrCl}_3$  溶液を使用した。試験結果は第 2 表の如くであつた。

第 2 表

$\text{SnO}_2$ (mol/cd)	$\text{IrO}_2$ (mol/cd)	耐久時間 (日)
$10^{-6}$	$10^{-7}$	100
$10^{-7}$	$10^{-7}$	42

- 4 -

詳細を実施例により以下に説明する。なお実施例は本発明の内容を明瞭に示すため平板状の格子体としての 合を述べるが、格子状、或はチューブ式板に使用される丸棒状等種々の形状を採り得ることは勿論である。

実施例 1 面積 2.54 cd 厚さ 0.5 mm の T1 板を #1500 のエメリーペーパーで研磨し、イソプロパノールで脱脂を行つたのち、2 部の  $\text{HCl}$  を含む  $\text{SnCl}_4$   $10^{-1} \sim 10^{-8}$  mol/l の溶液及び 2 部の  $\text{HCl}$  を含む  $\text{RuCl}_3$   $10^{-2} \sim 10^{-4}$  mol/l の溶液を該 T1 板に塗布し、450℃に加熱して熱分解せしめ T1 板 1 cd 当り  $\text{SnO}_2$  及び  $\text{RuO}_2$  として夫々  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  モル及び  $10^{-6} \sim 10^{-7}$  モルが生成するようにした。これらの試料を格子体としての性能(寿命)を評価するため温度 30℃、比重 1.290 の稀硫酸中で 100 mA/cd の電流密度で陽分極せしめ、不動態化するまでの耐久時間を測定した。なお、対極には Pt 板、照合電極には硫酸第一水銀電極を使用した。結果は第 1 表に示す如くである。表から明らかな如く

- 3 -

表から明らかな如く  $\text{IrO}_2$  も  $\text{RuO}_2$  とはと同様な効果をもつものと言える。

実施例 3 前記実施例 1 に於ける Ir 板の替りに Zr 板及び Ta 板を使用し、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  被覆を生成せしめた。試験の結果を第 3 表に示した。

第 3 表

下地	$\text{SnO}_2$ (mol/cd)	$\text{RuO}_2$ (mol/cd)	耐久時間 (日)
Zr	$10^{-6}$	$10^{-7}$	60
Ta	$10^{-6}$	$10^{-7}$	40

第 1 表に示した T1 板の場合に比し若干耐久性が劣るが充分使用可能である。

実施例 4 前記実施例 2 の処理に加え、2 部  $\text{HCl}$  を含む  $10^{-4}$  モルの  $\text{SbCl}_5$  溶液を塗布し、1 cd 当り Sb として  $1.5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-7}$  モルが生成するように熱分解せしめた。結果は第 4 表に示す如くであつた。Sb の効果は極めて著しいが上限が存在するようである。

第 4 表

$\text{SnO}_2$ (mol/cd)	$\text{IrO}_2$ (mol/cd)	Sb (mol/cd)	耐久時間 (日)
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	112
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$5 \times 10^{-6}$	124
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-7}$	513
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$	512
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	47

実施例 5 前記実施例 1 及び実施例 4 で得られた試料表面に二酸化鉛を析出せしめた。析出は電析によつた。電析条件は温度 60℃、電流密度 54 mA/cd、21 部  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  浴である。試験の結果は第 5 表の如くである。

第 5 表

$\text{SnO}_2$ (mol/cd)	$\text{RuO}_2$ (mol/cd)	Sb (mol/cd)	$\text{PbO}_2$ (mol/cd)	耐久時間 (日)
$10^{-7}$	$10^{-6}$	—	$5 \times 10^{-5}$	35
$10^{-7}$	$10^{-7}$	—	$5 \times 10^{-5}$	75
$10^{-7}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	84
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	200
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-5}$	316
$10^{-6}$	$10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	1447

- 6 -

- 5 -

表から明らかな如く $PbO_2$ を析出せしめると耐久時間は大巾に延長する。

以上に述べた如く格子体の基板になる材料としてはTi, Zr, Ta. が使用できるが、実施例には述べていないがこの外、不動態性被膜を形成する金属、いわゆるバルブ金属、Ag, Mo, Nb, W, Hfあるいはこれらの合金等も使用できる。また良導電性の酸化物としては実施例で述べた $RuO_2$ ,  $IrO_2$ の他、Rh, Pd, Pt, Os, Re, Mn等の酸化物が使用できる。

実施例では基板の表面は効果の判定を正確にするため機械的研磨を行つたは平滑面に仕上げた場合について述べたが、格子体としては寿命の面から平滑面では望ましくなく、サンドブラスト或は化学エッチング等によつて表面を荒した方が寿命は永くなる。実験結果の一例を示せば 平滑面：サンドブラスト面：化学エッチング面（シュウ酸処理）＝1：10：16 となり表面の状況によつて耐久時間は著るしく増大する。

- 7 -

活物質化したペースト式極板の交互充放電寿命を試験したところ、鉛格子体では300～350サイクルであつたのに対し、本発明格子体では700～800サイクルであつた。

以上に述べた如く本発明によれば格子体の軽量化、即ち電池の軽量化が可能となり、且つ寿命の著るしく永い電池を得ることができ、その工業上の価値は極めて高いものである。

出願人 湯浅電池株式会社

特開 昭55-64377(3)

また実施例では格子体としての評価を陽分極に於ける耐久時間で行つた。実際の電池では交互充放電が行われ、電池の寿命評価として充放電可能な回数で示されることも多い。実施例で示した耐久時間と交互充放電回数との関係を一実施例で示すと次の如くであつた。

$$\text{充放電回数} = 4K \times (\text{耐久時間日})$$

ただしKは比例定数であり1ないし0.8の値をとる。

充放電可能な回数は充放電の条件で大きく変わることは言うまでもなく上式はその一例であるにすぎないが、耐久時間と比例関係にあることは明らかである。従つて耐久時間で格子体寿命を評価するのは充分妥当性がある。

また従来の鉛製格子体との比較した一例を示せば次の如くであつた。即ち平滑面を有するTi板に $SnO_2$   $10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> -  $RuO_2$   $10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> - Sb  $1.5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup> -  $PbO_2$   $5 \times 10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>を被覆した格子体と、これと同寸の純鉛製格子体との両者の表面に常法に従つてペーストを塗布し、

- 8 -

# 目 発 手 続 補 正 書

昭和53年12月12日

特許庁 長 官 殿

## 1. 事件の表示

昭和 53 年 特 許 願 第157655号

## 2. 発明の名称

鉛蓄電池用正極格子体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 569 電話 高槻 (0726) 75-5501

住 所 大阪府高槻市城西町6番6号

名 称 668 湯浅電池株式会社

代表者 湯 浅 佑 一

4. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

5. 補正により増加する発明の数

6. 補正の対象 明 細 書

7. 補正の内容 別紙のとおり



- 9 -

2. 補正の内容

- 1) 第1頁第18行目の「酸化スズ薄膜」を「  
酸化錫薄膜」に補正する。
- 2) 第5頁第3行目の「Tr板」を「Ti板」に補  
正する。

以 上